

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-144482

(P2000-144482A)

(43)公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 2 5 D 5/12	C 2 5 D 5/12		4 K 0 2 4
C 2 2 C 19/03	C 2 2 C 19/03		C
C 2 5 D 7/00	C 2 5 D 7/00		H
H 0 1 R 13/03	H 0 1 R 13/03		D

審査請求 未請求 請求項の数11 書面 (全 9 頁)

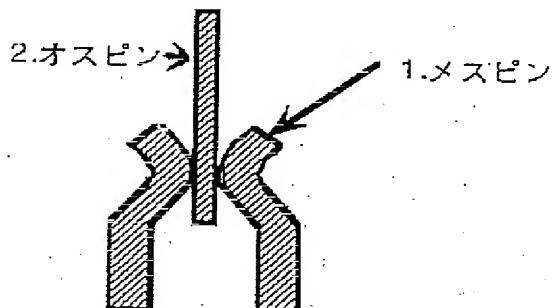
(21)出願番号 特願平11-126201	(71)出願人 日鉄金属株式会社 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
(22)出願日 平成11年3月30日 (1999.3.30)	(72)発明者 浅原 肇 神奈川県高座郡寒川町倉見3番地 日鉄金属株式会社倉見工場内
(31)優先権主張番号 特願平10-258036	(72)発明者 深町 一彦 神奈川県高座郡寒川町倉見3番地 日鉄金属株式会社倉見工場内
(32)優先日 平成10年9月11日 (1998.9.11)	F ターム(参考) 4K024 AA07 AA14 AA15 AA19 AA21 AA22 AA23 AB02 BA09 BB10 BC01 DB01 DB02 GA01 GA02 GA14 GA16
(33)優先権主張国 日本 (J P)	

(54)【発明の名称】 金属材料

(57)【要約】

【課題】自動車のエンジン回り等での高温環境下の経時劣化の防止と、挿抜抵抗の両方を改善する。

【解決手段】銅又は銅合金の母材上に、中間層としてリン又はホウ素を含有するニッケル合金めっき中間層を電気めっきし、表層に錫又は錫合金をめっきした後リフロー処理を施し、めっき層中のリン又はホウ素の濃度を限定することにより耐熱性及び挿抜性を向上させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】銅又は銅合金の母材に対し、リンを0.05%～20%含有し残部がニッケルおよび不可避不純物からなる合金めっき中間層、および錫又は錫合金層めっき表層とからなる高耐熱性及び耐時効性を有することを特徴とする金属材料。

【請求項2】銅又は銅合金の母材に対し、リンを0.05%～20%含有し残部がニッケルおよび不可避不純物からなる合金めっき中間層、および錫又は錫合金層めっき表層とからなる挿抜性の改善された端子、コネクタ用金属材料。

【請求項3】中間層がリンを0.05%～20%、ならびに、Sn、Cu、およびZn、のうち一種若しくは2種以上を併せて10～60%含有し、残部がニッケルおよび不可避的不純物からなる合金であることを特徴とする請求項1および請求項2記載の金属材料。

【請求項4】中間層がリンを0.05%～20%、ホウ素を0.05%～20%、残部がニッケルおよび不可避的不純物からなる合金であることを特徴とする請求項1および請求項2記載の金属材料。

【請求項5】中間層が、リンを0.05%～20%、ホウ素を0.05%～20%、ならびにSn、Cu、およびZn、のうち1種若しくは2種以上を併せて10～60%含有し、残部がニッケルおよび不可避不純物からなる合金であることを特徴とする請求項1および請求項2記載の金属材料。

【請求項6】表層の厚みが0.3μm～3μmであることを特徴とする請求項1から請求項5記載の金属材料。

【請求項7】中間層の厚みが0.5μm～3μmであることを特徴とする請求項1から請求項5記載の金属材料。

【請求項8】表層が錫又は錫合金を電気めっき後にリフロー処理しためっき皮膜であることを特徴とする請求項1から請求項7記載の金属材料。

【請求項9】めっき後もしくはリフロー後に時効処理したことを特徴とする請求項1から請求項8記載の金属材料。

【請求項10】表層と中間層の間に主に錫とニッケルとで形成された拡散層の厚みが1μm以下であり、かつ拡散層の平面粒径が1μm以下であることを特徴とする請求項9記載の金属材料。

【請求項11】請求項1から請求項9に記載の金属材料を接触子としたことを特徴とした耐時効性および挿抜性に優れた端子およびコネクタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は中間層に少なくともリン、Niを含有し表層に錫又は錫合金層を有する銅又は銅合金に関するものである。特に高耐熱性に優れ、ろう付け性および外観の時効劣化性ならびにコンタクトに

使用した場合の挿抜性に優れた電子部品用金属材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子部品用金属材料で、錫又は錫合金めっきを施した接触子等の金属材料は、主として民生用のコネクター接点および自動車電装用ワイヤーハーネスとして大量に使われている。しかし、錫又は錫合金のめっき材は、下地金属である銅、ニッケル等と表層のめっき層との間で相互拡散が進行し、経時に接触抵抗、耐熱剥離性、半田付け性といった諸特性が劣化する。すなわち時効により特性が劣化する。この現象は高温であるほど促進されるため、自動車のエンジン回り等では特に劣化が激しい。

【0003】このような状況の中で、米国の3大自動車メーカーにより設立された自動車部品の規格を決定しているU S C A Rにおいて、コネクタ材の耐熱性の要求が高まってきており、最も厳しい使用条件では、常時の使用温度が155°C、最高使用温度が175°Cでの耐熱性が要求されている。また、国内においても、特に自動車関連のコネクタ材でやはり耐熱性の要求が高まってきており、150°C以下の耐熱性が求められてきている。

【0004】さらに、コネクタメーカーの生産拠点の海外への移転により、材料がめっきされた後、長期間放置されてから使用されるケースがある。このため、長期間保存しても、めっき材の諸特性が劣化しない材料、すなわち耐時効性が高い材料が求められてきている。なお、めっき材の特性劣化は高温下で促進される。したがって高温下での特性劣化が少ない材料は長期間保存しても特性が劣化しない材料と言い換えることができる。したがってこの分野でも耐熱性の高いめっき材が求められることになる。

【0005】上記特性劣化は、銅又はニッケルを中間層としてめっきすれば、ある程度は緩和される。しかし、銅を中間層とした場合、耐熱剥離性が著しく劣化する。ニッケルを中間層とした場合も、ニッケルが銅の拡散を抑制するため、銅を下地とした場合より特性は改善されるものの、はんだ付け性の観点から十分満足されるものではない。このほかめっき後に封孔処理を施す等の後処理も試みられているが、改善には至っていない。

【0006】また、銅の拡散を抑制する手段として、中に銅-ニッケル合金を存在させる手段が提案されているが(PCT/US96/19768)、この手法では接触抵抗の上昇を抑制することについて言及されているものの、半田付け性の時効劣化防止については解決されていない。

【0007】さらに、錫めっき材固有の問題点として、錫めっき材はその軟らかさからコネクタの接点において、オスとメスを凝着させるガストライト構造が採られる。このため、金めっき等で構成されるコネクタに比

べ、コネクタの挿入力が高いという欠点がある。

【0008】このような状況の中で、近年自動車部品のみならず一般的なコネクタにおいて、小型化、軽量化および多機能化の進展に伴い、コネクタの多芯化の要求が益々強くなっている。しかし、現在の錫めっき材のままで多芯化を行うと、コネクタの挿入力が増大してしまう。錫めっきのコネクタが多く用いられている自動車の組立工程では、コネクタの接合が人力で行われているため、挿入力の増大は作業性の低下に直結する。

【0009】これに対応する手段として、銅又はニッケルを中心層としてめっきし、表層の錫めっき又は錫合金めっきの摩擦抵抗を低減させ、挿抜性を改善させる手法も提案されているが（特開平9-320668）この手法によればコネクタの挿入に関する問題は回避できるが、前述の通り耐熱性、特にはんだ付け性の経時劣化を防ぐことはできない。

【00010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、自動車のエンジン回り等での高温環境下の経時劣化の防止と、挿抜抵抗の両方を改善すること、さらに長期間保管してもはんだ付け性等の特性が劣化しないという性能を併せ持った、錫又は錫合金めっきを提供するものである。

【00011】

【課題を解決するための手段】そこで上記課題を解決するため研究を行った結果、（1）銅又は銅合金の母材に対し、リンを0.05%～20%含有し残部がニッケルおよび不可避不純物からなる合金めっき中間層、および錫又は錫合金層の表層めっきとからなる高耐熱性及び耐時効性を有する金属材料。（2）銅又は銅合金の母材に対し、リンを0.05%～20%含有し残部がニッケルおよび不可避不純物からなる合金めっき中間層、および錫又は錫合金層の表層めっきとからなる挿抜力の改善された端子、コネクタ用金属材料。

【0012】（3）中間層がリンを0.05%～20%、ならびに、Sn、Cu、およびZn、のうち1種若しくは2種以上を併せて10～60%含有し、残部がニッケルおよび不可避的不純物からなる合金であることを特徴とする（1）および（2）記載の金属材料。（4）中間層がリンを0.05%～20%、ホウ素を0.05%～20%、残部がニッケルおよび不可避的不純物からなる合金であることを特徴とする（1）および（2）記載の金属材料。（5）中間層が、リンを0.05%～20%、ホウ素を0.05%～20%、ならびにSn、Cu、およびZn、のうち一種若しくは2種以上を併せて10～60%含有し、残部がニッケルおよび不可避不純物からなる合金であることを特徴とする上記（1）および（2）記載の金属材料。

【0013】（6）表層の厚みが0.3μm～3μmであることを特徴とする（1）から（5）記載の金属材料。（7）中間層の厚みが0.5μm～3μmであるこ

とを特徴とする（1）から（5）記載の金属材料。

（8）表層が錫または錫合金を電気めっき後にリフロー処理しためっき皮膜であることを特徴とする（1）から（7）記載の金属材料。（9）めっき後もしくはリフロー後に時効処理したことを特徴とする（1）から（8）記載の金属材料。（10）表層と中間層の間に主に錫とニッケルとで形成された拡散層の厚みが1μm以下であり、かつ拡散層の平面粒径が1μm以下であることを特徴とする（9）記載の金属材料。（11）上記（1）から（9）記載の金属材料を接触子としたことを特徴とする端子およびコネクタからなる錫又は錫合金めっき材を形成させることで耐熱性および挿抜性が向上するという知見を得た。

【0014】上記中間層のうち、ニッケルはリン、ホウ素、銅、錫、亜鉛を中心層に入れるためのベース元素であり、いずれの元素との間でも合金めっきが可能である。このほか、ニッケルの作用としては、耐熱性の劣化の原因である銅の拡散を抑制する効果がある。しかし、ニッケルのみを下地とした場合、高温加熱後のはんだ付け性の劣化を防ぐことができない。この原因を調べるために、ニッケルのみを中間層としてめっきし、その上にリフロー錫めっきしたものについて、加熱（155℃、16時間）前後の断面の元素分析を行った結果、加熱後の材料は内部から酸素が検出された。すなわち、ニッケルのみを中間層とした場合、めっき層の内部の酸化が進み、これによってはんだ付け性が劣化するものと推定している。

【0015】一方、リン、ホウ素のどちらか1方、あるいは両方を含有したニッケルの合金を中間層とした場合、加熱によりリン、ホウ素の表面への拡散が確認されているほか、内部から酸素が検出されなかったことから、リンまたはホウ素が内部および表層の酸化を防止し、はんだ付け性の劣化を抑制していると推定される。

【0016】さらに、リンおよびホウ素が表面に拡散することにより、これらの酸化物皮膜が形成され、この皮膜が、コネクタに使用した場合の挿抜抵抗を下げるものと推定される。この他、ニッケルにリン又はホウ素を添加した合金は母材や表層のめっきに比べ極めて硬いという特性が有る。例えばニッケル中にリンが1～15%含有された合金めっきを行なった場合、ビッカース硬さ（HV）が250～700にまで達する。さらに、この上に錫あるいは錫合金めっきを施し、リフロー処理を行うと、300～800まで上昇する。これに対し表層の錫又は錫合金のめっきの硬さは10前後である。このように表層と中間層の硬さが著しく異なるため、薄膜金属潤滑効果も起り、挿抜抵抗を下がるということも推定される。

【0017】中間層中のリンおよびホウ素の含有量は、要求される耐熱性に応じて決めればよいが、0.05%未満では効果が得られず、より好ましくは0.5%以上

であることが望ましい。また、上限値である20%はこれらの金属のニッケルとの合金めっきが可能である上限値であり、これ以上リン、ホウ素を含有させることは困難である。また、リンおよびホウ素が15%を超えると、めっき皮膜内の引張り応力が高くなり、めっきの割れが生じ易いので15%以下であることがより望ましい。

【0018】リン、ホウ素のほかに添加される元素として、銅及び亜鉛は、ニッケルーリン、ニッケルーホウ素合金の加工性が低いことを補う場合、錫は中間層の硬さをさらに向上させることにより、より挿抜性を向上させる場合に必要に応じて添加する。錫、銅、亜鉛の一種以上を併せて10~60%含有する。これらの元素の合計値が10%未満であると、それぞれの元素の効果が十分発揮されない。また、60%を超えると、ニッケル本来の効果である、銅の拡散が抑えられなくなるためである。なお、コバルトはニッケルめっきの浴やアノードに不可避不純物として含まれるため、浴に使用するニッケル塩類やアノードの品位によっては、めっき皮膜中に1~2%程度混入する可能性があるが、この程度の量ではニッケルーリン合金およびニッケルーリンーホウ素合金めっきの特性に大きな影響は与えないので、不純物としてのコバルトは無視できる。

【0019】中間層の厚みは、0.5μm未満であると、前記の耐熱性の効果が得られないため、0.5μm以上、好ましくは1.0μm以上必要である。厚みが厚くなりすぎるとプレス性が損なわれるため、上限を3μm以下とする。

【0020】拡散層の厚みは、1μm以下であることが好ましい。1μmを超えると表層の純Sn或いはSn合金めっき層が相対的に薄くなり、耐熱性が劣化するからである。又、粒径は、めっきの表層を電解法により純粋なめっき部のみを溶解させることによりこれを剥離し、観察する。拡散層の平均粒径が1μmを超えると、半田が拡散層表面で濡れる際、濡れる表面積が小さくなり半田付け性が低下するため、はんだの濡れ性を向上させるため1μm以下であることが必要で、より好ましくは0.8μm以下であることが望ましい。

【0021】表層の錫又は錫合金のめっき層の厚みは、0.3μm未満では、接触抵抗の劣化が防げないため、0.3μm以上必要である。厚みの上限については厚みの増加とともに挿抜性が低下するため3μm以下であることが必要である。リフロー処理を行うと、錫または錫合金めっき層の一部は中間層との間で拡散層を形成し、純粋なめっき層の厚みが薄くなるため、リフロー前の錫めっき層の厚みは0.5μm以上である必要があり、生産性等も考慮すると1μm~2μmであることが望ましい。

【0022】さらに、金属の薄膜潤滑効果を出すため、表層の錫又は錫合金めっき層と中間層の厚みの比は1:

2~1:3の範囲にすることが好ましい。。

【0023】この他、リフローの効果として、上記拡散層の形成のほか、中間層に含まれるリン、ホウ素の表層への拡散を促し、めっき層内部の酸化を防ぐほか、表層にこれらの酸化物の保護皮膜を形成する作用がある。また、リフロー以外の手段として、時効、例えば100°Cで1~2時間を行うことで、リンの拡散を行わせることも可能である。さらに、上記リフロー処理だけでリンあるいはホウ素の拡散が不十分な場合、必要に応じて時効処理をさらに行うことで、半田付け性、挿抜性といった特性を改善することも可能である。また、リフロー処理をおこなわず、時効処理によってのみ、リンまたはホウ素の拡散を行わせることも可能である。

【0024】表層のめっき層は、錫の他錫合金、主として錫-鉛といったはんだめっきのほか、錫-銀、錫-ビスマスといった錫フリーはんだを選択することも可能である。

【0025】中間層のめっき液として、基本となるニッケルーリンの合金めっきは、公知の硫酸ニッケルー塩化ニッケルーリン酸-亜リン酸系等を用いることができる。ここで、りん酸はpHの調整剤である。亜りん酸はその添加量を変えることにより、めっき皮膜中のりんをコントロールするものである。しかし、本出願において、いずれのめっきにおいても、めっき浴の組成や条件は任意に選択できる。リンの他の合金元素はそれぞれ、ホウ素はボランアミン錯体(めっき皮膜中にホウ素を添加するための供給源になる。)、銅は硫酸銅等、錫は硫酸錫等、亜鉛は硫酸亜鉛等の金属塩を必要量添加することで合金化する。なお、銅の添加にあたっては、銅の自然電位が他に比べて高いので、錯化剤を使用する。錯化剤として添加するグリシンは銅とニッケルを共析させるためである。錯化剤は、めっき浴のpHにより最適なものを選ぶ必要がある。ただし、これらの条件の選定では本願発明の効果は何ら制限されていない。

【0026】表層の錫めっき又は錫合金めっきについては、公知の硫酸系、メタンスルホン酸系、フェノールスルホン酸系等のめっき液が使用できる。めっきをした後、リフロー処理を行い、或いは必要に応じてその後時効処理、またはめっき直後に時効処理を行うことで、ニッケル-錫の拡散層を成長させるとともに、中間層に含まれるリン、ホウ素を表層に拡散させ、耐熱性、挿抜性の改善を行う。なお、本発明の請求項においては、ニッケルを含む合金を中間層として規定しているが、本発明は表層の金又は金合金めっき層の下にニッケルを含む合金層が存在していればその下即ち母材である銅合金との間に別のめっき層があっても問題はなく、そのような場合においても本発明は有効である。

【0027】

【実施例】次に、本発明の効果を実施例に基づき具体的に説明する。母材には、耐熱性の評価用として厚み0.

2mmのリン青銅2種（JIS C 5191）、挿抜性の評価として厚み0.5mmの無酸素銅（JIS C 1020）を脱脂、酸洗したものを用いた。表層のめっきはリフロー錫について評価した。

【0028】ニッケルーリン系、およびこれに錫、銅、

亜鉛を添加した系のめっき条件と各合金組成を表1～

4、ニッケルーリン-ホウ素系、およびこれに錫、銅、亜鉛を添加した系のめっき条件と各合金組成を表5～8に示す。

【0029】

【表1】

ニッケルーリン合金めっき条件

	条件
めっき液組成	硫酸ニッケル 150 g/L 塩化ニッケル 45 g/L りん酸 50 g/L 亜りん酸 0.25～10 g/L
めっき液温度	70°C
電流密度	1.0 A/dm ²
めっき厚	2.0 μm

【0030】

ニッケルーリン-錫合金めっき条件

	条件
めっき液組成	硫酸ニッケル 150 g/L 硫酸第一錫 20 g/L りん酸 50 g/L 亜りん酸 0.25～10 g/L
めっき液温度	70°C
電流密度	1.0 A/dm ²
めっき厚	2.0 μm

【0031】

ニッケルーリン-銅合金めっき条件

	条件
めっき液組成	硫酸ニッケル 100 g/L 硫酸銅 10 g/L グリシン 30 g/L りん酸 25 g/L 亜りん酸 0.25～10 g/L
めっき液温度	25°C
電流密度	2 A/dm ²
めっき厚	2.0 μm

【0032】

ニッケルーリン-亜鉛合金めっき条件

	条件
めっき液組成	硫酸ニッケル 150 g/L 硫酸亜鉛 20 g/L 硫酸ナトリウム 150 g/L りん酸 40 g/L 亜りん酸 0.25～10 g/L
めっき液温度	70°C
電流密度	1.0 A/dm ²
めっき厚	2.0 μm

【0033】

【表5】

ニッケルーリン-ホウ素合金めっき条件

条件	
めっき液組成	硫酸ニッケル 150 g/L 塩化ニッケル 45 g/L りん酸 50 g/L 亜りん酸 0.25~1.0 g/L ボランジ メチルアミン錯体 0.5~1.0 g/L
めっき液温度	50°C
電流密度	5 A/dm ²
めっき厚	2.0 μm

【0034】

ニッケルーリン-ホウ素-錫合金めっき条件

条件	
めっき液組成	硫酸ニッケル 150 g/L 硫酸第一錫 20 g/L りん酸 50 g/L 亜りん酸 0.5~1.0 g/L ボランジ メチルアミン錯体 0.5~1.0 g/L
めっき液温度	50°C
電流密度	3 A/dm ²
めっき厚	2.0 μm

【0035】

ニッケルーリン-ホウ素-銅合金めっき条件

条件	
めっき液組成	硫酸ニッケル 100 g/L 硫酸銅 10 g/L グリシン 30 g/L りん酸 25 g/L 亜りん酸 0.25~1.0 g/L ボランジ メチルアミン錯体 0.5~1.0 g/L
めっき液温度	25°C
電流密度	2 A/dm ²
めっき厚	2.0 μm

【0036】

ニッケルーリン-ホウ素-亜鉛合金めっき条件

条件	
めっき液組成	硫酸ニッケル 150 g/L 硫酸亜鉛 20 g/L 硫酸ナトリウム 150 g/L りん酸 40 g/L 亜りん酸 0.25~1.0 g/L ボランジ メチルアミン錯体 0.5~1.0 g/L
めっき液温度	50°C
電流密度	3 A/dm ²
めっき厚	2.0 μm

【0037】また、表層の錫めっきの条件を表9に示す。

【表9】

リフロー錫めっき条件

めっき液組成	メタンスルホン酸 100 g/L メタンスルホン酸錫 200 g/L 界面活性剤 2 g/L
めっき液温度	40°C
電流密度	10 A/dm ²
めっき液温度	40°C
リフロー条件	260°C, 5 s, 60°Cクエンチ
めっき厚み	1.5 μm

【0038】又、各下地合金の組成、拡散層の厚み、粒径、表層めっき層厚みを表10に示す。

【表10】

各下地合金の組成と拡散層の厚み粒径、及び表層めっき層の厚み

No.	中間層組成	中間層厚み	拡散層厚み	拡散層平均粒径	表層めっき層厚み
		μm	μm	μm	μm
1	Ni-1.0%P	1.7	0.3	0.2	1.2
2	Ni-6.4%P	1.5	0.5	0.2	1.0
3	Ni-11.2%P	1.4	0.6	0.2	0.9
4	Ni-0.8%P-15.2%Cu	1.6	0.4	0.4	1.1
5	Ni-4.4%P-15.2%Cu	1.6	0.4	0.4	1.1
6	Ni-9.2%P-16.1%Cu	1.4	0.6	0.4	0.9
7	Ni-1.2%P-15.5%Sn	1.5	0.5	0.4	1.0
8	Ni-6.6%P-15.5%Sn	1.5	0.5	0.4	1.0
9	Ni-12.2%P-16.0%Sn	1.3	0.7	0.5	0.8
10	Ni-0.9%P-15.2%Zn	1.6	0.4	0.3	1.1
11	Ni-5.5%P-15.2%Zn	1.6	0.4	0.3	1.1
12	Ni-10.3%P-15.5%Zn	1.4	0.6	0.4	0.9
13	Ni-0.8%P-0.25%B	1.7	0.3	0.2	1.2
14	Ni-5.2%P-0.25%B	1.7	0.3	0.2	1.2
15	Ni-10.4%P-1.2%B	1.5	0.5	0.3	1.0
16	Ni-0.7%P-0.4%B-15.2%Cu	1.6	0.4	0.4	1.1
17	Ni-4.4%P-0.4%B-15.2%Cu	1.6	0.4	0.4	1.1
18	Ni-9.2%P-1.2%B-16.1%Cu	1.4	0.6	0.3	0.9
19	Ni-0.8%P-0.4%B-14.4%Sn	1.7	0.3	0.5	1.2
20	Ni-5.2%P-0.4%B-14.4%Sn	1.7	0.3	0.5	1.2
21	Ni-10.2%P-1.1%B-15.1%Sn	1.5	0.5	0.3	1.0
22	Ni-0.7%P-0.3%B-5.4%Zn	1.6	0.4	0.3	1.1
23	Ni-4.4%P-0.3%B-5.4%Zn	1.6	0.4	0.3	1.1
24	Ni-9.2%P-1.4%B-5.6%Zn	1.4	0.6	0.4	0.9

この他、比較材として中間層が無いもの、0.5 μmの銅を中間層としたもの、2.0 μmのニッケルを中間層とした物、Ni-0.01%P合金、Ni-0.01%B合金を中間層とした物も用意した。

【0039】評価は、耐熱性の評価として、評価材を155°C、16時間加熱後の外観、はんだ付け性、熱剥離の有無、接触抵抗の変化を評価した。挿抜性の評価は評価材を図1に示すようにオスピン、メスピンの形状に加工し、オスピンをメスピンに挿入する際の最大挿入力を

評価した。

【0040】はんだ付け性は25%ロジン-エタノールをフラックスとし、メニスコグラフ法によりはんだ濡れ時間を測定することで評価した。熱剥離の有無はめっき材を90°C繰返し曲げを行い、曲げ部の状況を目視で観察することで評価した。接触抵抗は、図1に示すようにオスピン、メスピンを嵌合させ、この状態で155°C、16時間加熱した前後の接触抵抗（電気抵抗）を評価した。結果を表11に示す。これより、いずれも、実施材

の方が優れていることがわかる。

【表11】

【0041】

耐熱性の評価結果

	No	中間層組成	外観 ⁽¹⁾	熱剥離 ⁽²⁾	はんだ付け性 ⁽³⁾		接触抵抗 ⁽⁴⁾	
					加熱前	加熱後	加熱前	加熱後
実施例	1	Ni-1.0%P	○	○	○	○	○	○
	2	Ni-6.4%P	○	○	○	○	○	○
	3	Ni-11.2%P	○	○	○	○	○	○
	4	Ni-0.8%P-15.2Cu	○	○	○	○	○	○
	5	Ni-4.4%P-15.2Cu	○	○	○	○	○	○
	6	Ni-9.2%P-16.1Cu	○	△	○	○	○	○
	7	Ni-1.2%P-15.5%Sn	○	△	○	○	○	○
	8	Ni-6.6%P-15.5%Sn	○	○	○	○	○	○
	9	Ni-12.2%P-16.0%Sn	○	○	○	○	○	○
	10	Ni-0.9%P-15.2%Zn	○	○	○	○	○	○
	11	Ni-5.5%P-15.2%Zn	○	○	○	○	○	○
	12	Ni-10.3%P-15.5%Zn	○	○	○	○	○	○
	13	Ni-0.8%P-0.25%B	○	○	○	○	○	○
	14	Ni-5.2%P-0.25%B	○	○	○	○	○	○
	15	Ni-10.4%P-1.2%B	○	○	○	○	○	○
	16	Ni-0.7%P-0.4%B-15.2%Cu	○	○	○	○	○	○
	17	Ni-4.4%P-0.4%B-15.2%Cu	○	○	○	○	○	○
	18	Ni-9.2%P-1.2%B-16.1%Cu	○	△	○	○	○	○
	19	Ni-0.8%P-0.4%B-14.4%Sn	○	△	○	○	○	○
	20	Ni-5.2%P-0.4%B-14.4%Sn	○	○	○	○	○	○
	21	Ni-10.2%P-1.1%B-15.1%Sn	○	○	○	○	○	○
	22	Ni-0.7%P-0.3%B-5.4%Zn	○	○	○	○	○	○
	23	Ni-4.4%P-0.3%B-5.4%Zn	○	○	○	○	○	○
	24	Ni-9.2%P-1.4%B-5.6%Zn	○	○	○	○	○	○
比較例	20	無し	△	○	○	△	○	△
	21	Cu	○	×	○	○	○	×
	22	Ni	○	○	○	△	○	△
	23	Ni-0.01%P	○	○	○	○	○	△
	24	Ni-0.01%B	○	○	○	○	○	△

(1) 外観 ○: 光沢外観 ○: 一部くもりあり △: 半光沢

(2) 熱剥離 ○: 剥離無し △: 一部剥離 ×: 全面剥離

(3) はんだ付け性 ○: 濡れ1~2秒 ○: 濡れ2~3秒, △: 濡れ3秒以上,
×: 濡れない

(4) 接触抵抗 ○: 10Ω以下 △: 10~20mΩ ×: 20mΩ以上

【0042】挿抜性の評価結果を表12に示す。これより、端子の挿入力はいずれの系においても、比較材に比べて優れていることが分かる。

【表12】

挿抜性の評価結果

	No.	中間層組成	挿抜性
実施例	1	Ni-1.0%P	○
	2	Ni-6.4%P	○
	3	Ni-11.2%P	○
	4	Ni-0.8%P-15.2Cu	○
	5	Ni-4.4%P-15.2Cu	○
	6	Ni-9.2%P-16.1Cu	○
	7	Ni-1.2%P-15.5%Sn	○
	8	Ni-6.6%P-15.5%Sn	○
	9	Ni-12.2%P-16.0%Sn	○
	10	Ni-0.9%P-15.2%Zn	○
	11	Ni-5.5%P-15.2%Zn	○
	12	Ni-10.3%P-15.5%Zn	○
	13	Ni-0.8%P-0.25%B	○
	14	Ni-5.2%P-0.25%B	○
	15	Ni-10.4%P-1.2%B	○
	16	Ni-0.7%P-0.4%B-15.2%Cu	○
	17	Ni-4.4%P-0.4%B-15.2%Cu	○
	18	Ni-9.2%P-1.2%B-16.1%Cu	○
	19	Ni-0.8%P-0.4%B-14.4%Sn	○
比較例	20	無し	×
	21	Cu	△
	22	Ni	×
	23	Ni-0.01%P	×
	24	Ni-0.01%B	×

挿抜性：○：1.2N 以下 △：1.2～1.4N ×：1.4N 以上

【0043】

【発明の効果】以上記述した通り、本発明により、耐熱性、挿抜性を同時に満足させる材料を供給することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る挿抜性の評価テストを実施する説明図である。

【符号の説明】

- | | |
|---|------|
| 1 | メスピン |
| 2 | オスピン |

【図1】

